

MILES

Messung von Feuchtverteilungen mit dem Kernresonanzverfahren

1. Einleitung

Das Kettenspananzverfahren ist ein Meldeverfahren, das in der Biologie, Chemie und Medizin seit langem als spektroskopisches Verfahren verbreitet ist ([7], [9], [11], [13]). Aber auch einfacher, nicht zur Spektroskopie geeignete Geräte werden in zahlreichen Anwendungsberichten eingesetzt. In der Lebensmittelindustrie [8] wird mit Hilfe dieser Methoden die Wassergehalt von Stärke, Kartoffeln, Saatgut, Tabak und Zucker ([1], [15], [21], [24]), der Öl- und Wassergehalt von Nüssen, Schokolade, Geback und Marzipan ([3], [4], [21], [24]) und der Feuchte- und Fettgehalt von Käse und Milch ([20], [21]) bestimmt. In der Kunststoffindustrie werden sie zur Bestimmung des Losmittelgehalts und Polymerisationsraten der Kunststoffe eingesetzt ([21], in der Öl- und Petrochemie zur Beurteilung des Wassergehalts verschiedener Treibstoffe, des Öle Gehalts von Paraffin, der Viskosität von Schmierstoffen und des Wassergehalts von Kohle ([17], [21], [22])). In der Bodenkunde wird damit der Wassergehalt oberflächennaher Bodenschichten und die Prosistat, der Flüssigkeit und des Wassergehaltes von Kohle ([17], [21], [22]). In der Bodenkunde wird stoffen und des Wassergehaltes von Paraffin, der Viskosität von Schmier- und des Wassergehaltes von Paraffin, der Viskosität von Schmier- und des Wassergehaltes von Paraffin, der Viskosität von Schmier-

2. Problemstellung

Das Verhältnis von Baustoffen und Baukonstruktionen gegeben durch den Einwirkungseinfluss und dampfformigen Wassers auf die Umgebung bildet seit Jahrzehnten ein wesentliches und intensiv erforschtes Gegenstand der Bauphysik. Für die Nutzung eines Bauwerkes muß vor allem hinsichtlich eines behaglichen und gesunden Bauteilens Rechnung getragen werden. Raumklimas den Feuchtebeanspruchungen von Bauwerken entsprechend der Wärmedämmung beispielweise beeinflußt deren Funktion beträchtlich. Aber auch für die Beständigkeit bzw. die Korrosion von Baumaterialien spielt der Feuchtegehalt eine wesentliche Rolle, da die meisten Verwitterungsmechanismen nur bei Vorhandensein von Wasser ablaufen.

Das Wasser dringt beim Kapillaren Saugvorgang nicht in Form einer Fuge zwischen den mit zerrüttig und örtlich unterschiedlichen Gradienzen in den Baustoff ein. Zur Beschreibung dieses Transportvorganges sind zum Teil stark wassergerätschaftsbähnige Transportkoeffizienten erforderlich. Zur Ermittlung dieser Kapillatransportkoeffizienten müssen die Flüssigkeitsverteilungen im Probenkörper während des Transporvganges bestimmt werden. Dazu ist eine Meßanlage notwendig, die eine schnelle Erfassung der Fuechtemprofile mit guter örtlicher Auflösung zuläßt. Für diesen Zweck

Für den Feuchtetransport in kapillärporösen mineralischen Baustoffen existieren grundsätzlich zwei unterschiedliche Transportmechanismen, die Dampfdiffusion und der im Vergleich dazu wesentlich effektiveren Kapillartransport. Durch das Aufsaugen flüssigen Wassers wird bei den meisten mineralischen Baustoffen eine um Zehnerpotenz geringere Wassermenge pro Zeitseinheit in das Material transportiert, als dies durch Diffusion geschieht. Eine genaue Bezeichnung dieses Transportvorganges ist notwendig, obwohl normalerweise durch Konstuktion dieses Transportes ist dabei stark saugende Baustoffe dem Schlagregen ausgesetzt werden (etwa Ausmauerungen dagegen haben bei bewitterter Natursteinfassaden oder Vormauerzälen). Durch seime bildeten dabei feine Kapillaren mit der Größe handwerklicher Nadeln sind diese Transportintensität konnen nämlich schon durch geringe Handwerklichkeit verhindert werden.

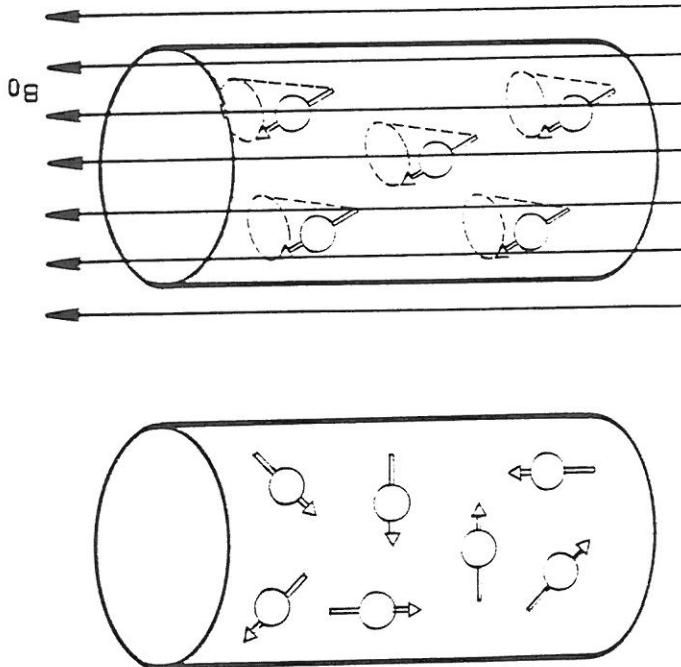
Es existiert bereits eine Reihe von Modellen für den gekoppelten Feuchte- und Wärmetransport, von denen einige, wie z.B. das Modell von Künzl [16], nachweislich zuverlässige Ergebnisse liefern. Voraussetzung für die rechnerische Anwendung dieses Modells ist die möglichst genaue Kenntnis aller notwendigen Stoffkennwerte. Wahrend im Bereich des Wärmetransports und der Wärmespeicherung die physikalischen Grundlagen sowie die für die Bestimmung der Stoffkennwerte einsetzbare Methodik seit langem allgemein bekannt sind, besteht zur Klärung von Feuchteanpassungen in weiteren Bereichen noch Forschungsbedarf.

Wie sich aus wissenschaftlichen, aber auch aus praktischen Bestrebungen in den letzten Jahren abzeichnet, wird den rechtlichen Möglichkeiten der Feuerbestreuung von Bauteilen zumehmend Aufmerksamkeit geschenkt. Aktuelle Auflagenstellen, wie Maßnahmen zur Erhaltung historischer Bausubstanz oder Sanierungs-, Wärmeeschutztagen bei Ausbaumatelien bestehender Gebäude, sind in besonderem Maße mit Fragen des Feuchtezustandes und der Entwicklung des Feuchterehaltens befasst. Einiges Interesse in die Bausubstanz verbanden. Bedenkt man die Zeit- kostenaufwendigem experimentellen Überprüfung des Feuchtheausfalls von Baumz.B., Konsequenzen und Tendenzen nach konstruktiven Umgestaltungen oder Effekte bei der Übertragung auf andere Klimabedingungen abzuschätzen, ist dies ein teilen im I:1-Maßstab, so werden Überlegungen in Richtung Berichtigung verständlich.

Bild 1 Orientierung der magnetischen Dipolmomente.

Oben: Ohne äußeres Magnetfeld zeigen die magnetischen Dipole in alle Raumrichtungen.

Unten: Bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B_0 richten sich die Dipole aus, sie präzessieren auf einem Kreislauf um die B_0 -Feldlinien.



Aller stabilien Atomkern mit ungerader Protonen- oder Neutronenzahl (ungefähr zwei Drittel aller stabilen Atomkerne) besitzen einen Eigendrehimpuls (Spin) und bedingt durch ihre raumliche Unregelmäßigkeit verteilen Ladungen daran gekoppelt ein magnetisches Moment. Diese Atomkerne mit ungerader Protonen- oder Neutronenzahl (ungefähr zwei Drittel aller stabilen Atomkerne) besitzen einen Eigendrehimpuls (Spin) und bedingt durch ihre raumliche Unregelmäßigkeit verteilen Ladungen daran gekoppelt ein magnetisches Moment. Diese Atomkerne kann man sich vereinfacht als rotierende Stabmagnetein (magnetische Dipole) vorstellen, die ein um ihre Dreheachse rotierungsymmetrische Stabmagnetein (magnetisches Dipole) vorseilen. Solange kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist, zeigen die Pole dieses Stabmagneten statisch in alle möglichen Raumrichtungen. Legt man ein äußeres Magnetfeld B_0 an, dann versuchen sich die magnetischen Kermompole auszurichten (siehe Bild 1).

Das Verhalten von Atomkernen kann nicht allein durch die klassische Physik erklärt werden, für eine korrekte Beschreibung müssten die Gesetzmäßigkeiten der Quantenphysik herangezogen werden. Trotzdem soll versucht werden, die für das Verständnis des Molekülprinzips notwendigen Grundlagen sowohl möglich mit Hilfe der klassischen Physik zu erläutern.

3. Physikalische Grundlagen

wurde eine Anlage aufgebaut, die auf der Messung der magnetischen Resonanz beruht.

Allerdings durch den gemäß den Gesetzen der Quantenmechanik nur ganz bestimmt Richtungen bezüglich einer Verteilung eingeschlossen werden. Beim Wasserstoffatom sind nur zwei Richtungen erlaubt, eine mehr parallel und eine mehr antiparallel zum Magnettfelde. Die Dipole präzessieren wie gekippte Kreisel auf einem Kegelmantel um die B_0 -Richtung (siehe Bild 2). Die parallele Ausrichtung ist die energetisch günstige, wobei die Energieänderung beider Ausrichtungen proportional zur Magnetteldstärke ist.

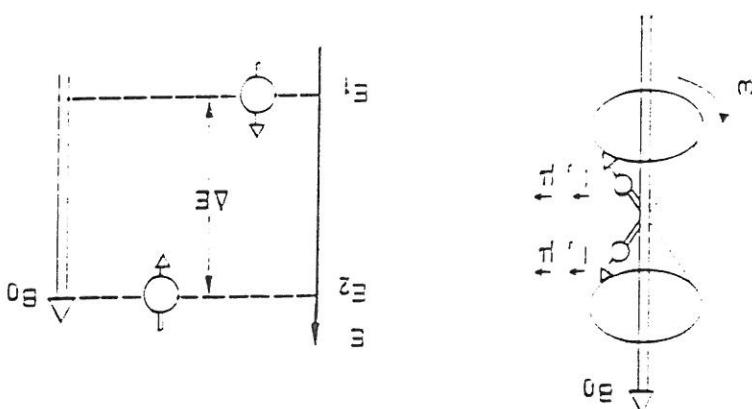


Bild 2 Zwei Möglichkeiten der Orientierung eines Protons im Magnettfeld.
Links: Bei der Präzession der Kerne auf einem Kegelmantel um die B_0 -Richtung ist eine Orientierung mehr parallel zum Magnettfeld als die andere. Rechts: Ein Kerdipolmoment parallel zum Feld B_0 bedeutet einen Antiparallelen zu dem äußeren Magnettfeld. Die Energieänderung ist die Dipolmomentdifferenz AE zwischen dem Beispiel Wasser in einem Magnettfeld der Flussdichte 1 T, so kommen bei der Fall, da die thermische Energie die geordnete Ausrichtung erheblich stört. Bringt man zum äußeren Magnettfeld ausgedehnt. Bei höheren Temperaturen ist dies nicht mehr parallel zum Wasserstrom enthalten sind, erhält man trotzdem einen Überschuss von $3 \cdot 10^{16}$ Wasserstoffkerne pro cm³ Wasser. Da jedoch in 1 cm³ Wasser $6 \cdot 10^{22}$ Milliarden und elf Kerne im niedrigeren. Zimmertemperatur auf zehn Millionen Kerne im höheren Energieniveaum zum Überschuss resultiert eine makroskopische Kernmagnetisierung mit dem Kernmagnetisvektor M_z in Richtung des angelegten äußeren Feldes (z -Richtung).

Bei der Kernresonanz wird diese Kernmagnetisierung durch Einstrahlinge induziert. Ein Beispiel ist die Hochfrequenzimpulse über eine Spule (dies kann auch die Meßspule sein) aus höherer Ausgangsslage gebracht. Die Frequenz der Impulse muss mit der Präzessionsfrequenz der Dipole übereinstimmen (Resonanzbedingung); sie ist proportional der Feldstärke des angelegten Magneten. Über die Länge der Impulse lässt sich die Auslenkung der makroskopischen Kernmagnetisierung variieren. Schaltet man den Impuls ab, wenn der Kernmagnetisierungsvektor senkrecht zum Magnetfeld steht (Auslenkung = 90°, deshalb 90°-Impuls), präzidiert die Keme mit einem Fall die maximale Offnungswinkel um das statische Feld. In der Meßspule wird in diesem Fall die maximale Spannung induziert. Diese Spannung ist proportional der Anzahl der Wasserkerne im Volumen.

Formeln für die Beendigung des Hochfrequenz-Impulses kehren die anfangsgezeigte Keme in die verbliebenen mit einer Energieabgabe an die Umgebung. T_1 ist vor allem von der physikalischen Bindung des Wasserkernes abhängig, also in Form vorhanden ist, aber auch von der Bindungsenergie (Eis) oder in flüssiger Form vorhanden ist, aber auch von der Bindung an den Protonen und damit vom Periodicum. Diese Relaxationszeit ist Keme vor der nächsten Messung alle Keme in ihrer Ausgangszustand zurückgekehrt seitdem müssen. Die Longitudinale Relaxation ist damit entschieden für die erreichbare Messgenauigkeit. Allgemein sollte bis zur nächsten Messung eine Zeitspanne, die etwa der Fünffachen T_1 -Relaxationszeit entspricht, abgewartet werden [20].

$M_z^{(t)} [T]$ makroskopischer Kernmagnetisierungsvektor in z-Richtung
 $M_z^0 [T]$ makroskopischer Kernmagnetisatz in z-Richtung
 $T_1 [s]$ Longitudinale Relaxationszeit

$$M_z^{(t)} = M_z^0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (1)$$

Nach Beendigung des Hochfrequenz-Impulses kehren die anfangsgezeigte Keme in die Ausgangsslage zurück mit einem Zeivverhalten, das mit einem Relaxations-Ansatzt der Form

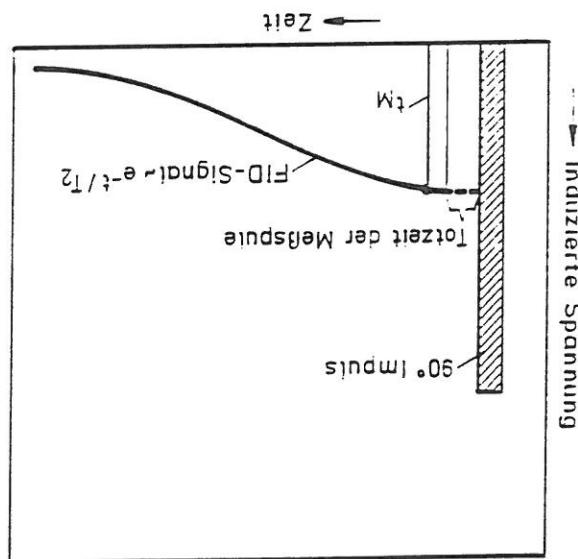
Bei der gependeten Kernresonanz wird diese Kernmagnetisierung durch Einstrahlinge induziert. Ein Beispiel ist die Transversale Relaxation. In Bild 3 ist ein typisches, allgemein als FID (Freier Abstand zwischen den Meßsignalen in starkem Maße durch sie geprägt und Wasser) ist das Zeivverhalten des Meßsignals in starkem Maße durch sie geprägt und abgebaut. Da diese transversale Relaxation deutlich schneller abläuft (außer bei freiem Magnetisierung, die für die in der Meßspule induzierte Spannung verantwortlich ist, tritt, er kann deshalb als Entkoppeleffekt betrachtet werden. Dabei wird allerdings die Tisierungsspektrum. Bei diesem Vorgang ändert sich die Gesamtenergie des Spinsystems entsprechend und den Phasenwinkel; es kommt zu einem "Aufschwung" des Magneteinstroms und dem Füllfachen T_1 -Relaxationszeit entspricht, abgewartet werden [20].

Auch die transversale Relaxation ist von der chemischen und physikalischen Bindung abhängig (siehe Tabelle 1). Liegen Komponenten mit verschiedenen T_2 -Zeitkonstanten vor, so erhält man ein Mischsignal, das sich aus der Überlagerung der Relaxationszeiten zusammensetzen wird. Die einzelnen Exponentialkurven der einzelnen Komponenten ergeben sich aus der Menge ρ_i der entsprechenden Komponente und der entsprechenden Zeitkonstante $T_{2,i}$. Der gesamte FID-Signal verläuft nach einem 90° -Impuls als Exponentialkurve mit der Zeitkonstante T_2 und dem Amplitude FID_0 .

Die Amplitude des FID-Signals nimmt exponentiell ab. Die Amplitude $FID(t)$ zu einer Zeit t nach dem Impuls ist gegeben durch:

$$FID(t) = FID_0 \cdot e^{-t/T_2} \quad (2)$$

Bild 3 Typischer Verlauf eines gleichgerichteten FID-Signals (Freie Induktion Decay) nach einem 90° -Impuls.



$$FID(t) = FID_0 \cdot e^{-t/T_2} \quad (2)$$

Der Magnet ist so auf einem Transportschlitzen montiert, daß der Medkopfkranal schrittweise über die Probe geführt werden. Die Probe selbst ist waagrecht aufgehangt Schlitzen positioniert. Dadurch kann die Meßspule zur Erfassung von Verteilungen waagrecht in Lautsprechung des Schlitzen liegen. Mit Hilfe eines Schrittmotors wird der

abmessung oder zylindrischen Probekopfem mit 30 mm Durchmesser. Wendung von Prismatischen Probekopfem mit bis zu 20 x 20 mm² Querschnittsfläche. Der offene Durchmesser der Meßspule von etwa 30 mm erlaubt damit die Verbindung in dem Magnettgehäusen ein schrittweise Abscannen der Probe ermöglicht. Durch den in diesem Gerät üblichen 25 mm nur 3 mm. Außerdem wurde durch die Verwendung eines durchgehenden offenen Medkopfes und die Anbringung einer entsprechenden Spule im spezieller Medkopf entwickelet. Dessen Spulenlänge beträgt im Gegensatz zu Besteimmung von Wassergehaltsverteilungen eine gute Ortstauflösung notwendig ist, regelet werden. Zwischen den Magnethöhlen ist der Medkopf befestigt. Da für die Spulenpaar an den Polen des Permanentmagnetem kann die Feldstärke exakt nacheinander bestimmt werden. Wassergehaltsverteilungen in der Meßspule verhindern. Über ein Helmholz-um einen Temperaturfehler auf das Magnetfeld zu verhindern. Um die Wassertotzeitreduktion bei 10 MHz. Der Magnet ist auf 40 °C thermostatisiert, manentmagneteten benötigt die Magnetfeldstärke 0,235 Tesla, die Resonanzfrequenz für einheit und dem Permanentmagnetem mit der Meßspule besteht. Im Magnetfeld des Permanenter und dem Kernmagnetem Resonanz kontrolliert hier nur vereinfacht und Kernstück der Meßanlage ist ein NMR-Gerät, das aus einer elektronischen Steuer-

4. Apparativer Aufbau

Die Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanz kontrolliert hier nur vereinfacht und soweit sie für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, dargestellt werden. Eine austührliche Beschreibung findet sich in der einschlägigen Fachliteratur und in Grundlagenbüchern ([5], [6], [7], [18], [20]).

Die Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanz kontrolliert hier nur vereinfacht und verschiendene Bindungszuständen. Tabelle 1 Gegenordnung der Longitudinalen Relaxationszeit T_1 (nach [15]) und der transversalen Relaxationszeit T_2 (nach [26]) von Wasser in

Bindungszustand des Wassers	Longitudinale Relaxationszeit	Transversale Relaxationszeit
Feststoff (Eis)/fest gebundenes Wasser	etwa hunderter Millisekunden	wenige Mikrosekunden
Leicht gebundenes Wasser	etwa hunderter Millisekunden	einige Mikrosekunden
Mittelgebundenes Wasser	etwa hunderter Millisekunden	einige Sekunden
Protonwasser	etwa eine Sekunde	einige Hundert Mikro-
Stiles Wasser	wenige Sekunden	wenige Sekunden

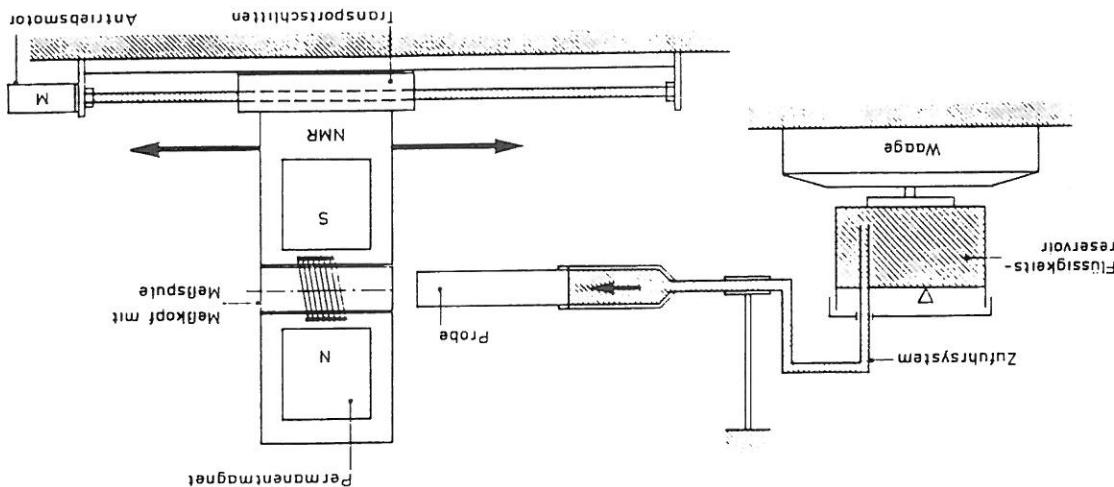
(3)

$$S/R \sim \sqrt{n}$$

Mit diesem Gerät ist es möglich, mehrere Signale aufzunehmen und zu mitteln, um das Sigma/Rauschverhältnis S/R zu verbessern. Dabei gilt die Beziehung

abgeschwacht werden, da die Überzeichnung dieses Bereiches auftritt. ADC nur einen Arbeitssbereich von -5,1 bis +5,2 Volt hat, mud das Signal wieder so einem Analog-Digital-Converter (ADC) für den Mikroprozessor digitalisiert. Da der als bei der Diodenbegrenzung. Das gleichgerichtete Signal wird anschließend mit und Temperaturschwankungen haben dabei einen größeren Einfluss auf das Messsignal und Gleicherichtung wird eine höhere Messempfindlichkeit erreichen, aber Feldstärke-einer Phasenempfindlichkeit Gleicherichtung auswählen kann. Mit der Phasenempfindlichkeit werden gleiche Richtungen, wobei der Antwendet zwischen einer Diodenbegrenzung und den. Die nach dem Hochdeutenzimpuls in der Spule induzierte Wechselspannung angeschlossen. Speicherzoszilloskop an dargestellten Signalverläufen kontrolliert werden muss ebenso wie die Feldstärkenmessung des Magneten anhand des mit einem gering der Resonanzfrequenz. Die Impulsilang wird über ein Potentiometer eingestellt. Die mikroprozessorgesteuerte Steuerinheit besitzt einen Quarz-Oszillator zur Erzeu- keitsaufnahme.

Bild 4 Schematischer Aufbau der NMR-Anlage zur Bestimmung von Flüssigkeitsverteilungen in prismatischen Probenköpfen während der kapillaren Flüssigkeits- und magnetischer Aufnahmefeldes. Bild 4 zeigt den schematischen Aufbau der



Allgemeine Flüssigkeitsverteilungen. Bild 4 zeigt den schematischen Aufbau der gemessenen Flüssigkeitsverteilungen. Bild 4 zeigt den schematischen Aufbau der Saugversuch entsprech. Die Waagung dient zur Kontrolle der in der Probe eingesetzten Wasseraufnahme des Wasseraufnahmekoeffizienten (A-Wert) aus bestimmt, was etwa der Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten (A-Wert) aus durch Kontinuierliche Wagung des Reservoirbehälters aus dessen Wasserverlust wird und schließlich ohne Schwerkraftemfluid möglich ist. Der kapillare Flüssigkeitsstrom Wasserumahme ohne Schwerkraftemfluid möglich ist. Der kapillare Flüssigkeitsstrom und mit einem gläsernen Flüssigkeitszuführungssystem verbunden, so daß eine freie

Allgemeine.

Es wurde noch eine zweite NMR-Meßanlage aufgebaut, die zur Messung an großblättrigen Pflanzen mit einem Querschnitt von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ geeignet ist. Im Gegensatz zu den heretischen Beobachtungen kann hier ein Elektromagnet eingesetzt werden, der ein Gewicht von etwa 700 kg besitzt. Deshalb wird in diesem Fall nicht der Magnet, sondern die Probe mit Hilfe eines Transportschlitzen bewegt. Diese Anlage ist für lange dauernde Messungen weniger geeignet, da die Stromversorgung und damit das Magneteeld eine Differenz bestrebt. Das Magneteeld muss, wahlte man die auf Feldstärke schwankungen unempfindlicher reagierenende Diodeleichtchaltung, etwa alle zwei drei Stunden nachgesetzt werden. Der Magnet besitzt eine doppelt so große Feldstärke wie das „kleine“ NMR und damit eine etwas größere Meßempfindlichkeit. Bis auf die dargestellten Unterschiede ist diese Meßanlage wie die ausführlicher beschriebene erste Anlage aufgebaut (Bild 5 zeigt eine fotografische Teilansicht beider Anlagen).

7. Datensicherung

- Positionierung der Meßeinheit
 - Antergung zur NMR-Messung über die Steuerelektromik
 - Übernahme des NMR-Signals
 - Meldewertetassung von der Waage
 - Erfrassen der Flüssigkeitsverteilungen in konstanten Wurzelzeitabsständen
 - Graphische Darstellung mit automatischer Grenzwertannahme von NMR-Signal über die Problemlösung - aufgenommener Flüssigkeitsmenge über der Wurzelzeit

Zur Steuerung der gesamten Anlage wird ein Personalcomputer mit vier Schmittstellen eingesetzt. An diesen Schmittstellen sind die Schnittmotorensteuerung, die Schmittstellen eingesetzt. An diesen Schmittstellen sind die Schnittmotorensteuerung, die Steuerlektromotoren für den Meldestart, die NMR-Steuereinheit sowie die Waage amgeschlossen. Für die Medwertreassumng wurde ein menügesteuertes Programm entwickelt, das sen. Für die Medwertreassumng wurde ein menügesteuertes Programm entwickelt, das die folgenden Aufgaben erfüllt:

Bei der Erfassung von Verstellungen werden deshalb an jedem Meßpunkt so viele Messungen durchgeführt, wie ohne Überschreitung einer sinnvollen Meßzeit möglich sind. Dabei spielt natürlich auch der Zeitabstand zwischen den Messungen eine große Rolle. Er muß so gewählt werden, daß vor der nächsten Messung alle Keme in die Gleiche-Zeitstufe zurückgekehrt sind. Vom FID-Signal (Build 3) wird zu einem am Gerät eingesetzten Zeitpunkt die Amplitude als Meßsignal erfaßt. Dieser Zeitpunkt muß auf jeden Fall größer als die Totzeit der Meßspule (hervorgerufen durch das Umschalten vom Senden des Impulses auf Empfangen des Nutzsignals) sein. Durch die Wahl des Zeitpunktes läßt sich der Einfluß eines eventuellen Festkopfreflexials auf das Ergebnis variieren.

Aus Bild 7 ist die hohe Meßgenauigkeit dieser Verfahrens zu erkennen. Dargestellt ist für verschiedene Naturstoffe die Messgenauigkeit des Feuchtegehalts im hygroskopischen Bereich, die Stoffe unterscheiden sich durch die Anzahl der zu mittelnden Einzelmessungen das Sigma/Rauschverhältnis und damit die erreichbare Meßgenauigkeit bestimmt werden. Dabei liegt sich durch die Anzahl der als 0,2 Vol.-% bereich, die Stoffe unterscheiden sich durch die Genauigkeit von höher als 0,2 Vol.-% für verschiedene Naturstoffe die Messgenauigkeit der Feuchtegehalts im hygroskopischen Bereich.

Holz, Kunststoff).

Materalien, die aus Verbundungen aufgebaut sind, die Wasserröhrchen (z.B. drückt die eigene Kalibrierkurve erstellt werden muss. Dies gilt nicht für solches betrachtet werden), daß nicht für jedes Material eine Trockennmessung den Feuchtegehalt (die NMR-Meßtechnik kann für die meisten Baustoffe als ein Kalibrierkurve verwendet. Dies zeigt den Vorteil eines direkten Meßverfahrens für fehliger Sandstein) in Bild 6 dargestellt. Für beide Sandsteine liegt sich dieselbe Sandstein (ein Feimpotiger, sehr sorptionsfähiger und ein grobporiger, wenig sorptionsdenseiben Proben ermittelte Wassergehalte ist für zwei sehr unterschiedliche Natur- einen Vergleich herkömmlich gravimetrisch bestimmt und mit der NMR-Anlage an denselben Proben ermittelte Wassergehalte ist für zwei sehr unterschiedliche Natur-

5. Meßgenauigkeit, Grenzen der Anwendung

Bild 5 Fotoartische Techniken der „kleinen“ NMR-Anlage (oben) und der „großen“ NMR-Anlage (unten). Mit den beiden Anlagen können in „großen“ mit einer Querschnittsbemessung von bis zu 2 x 2 cm bzw. 5 x 5 cm die Flüssigkeitsverteilung gemessen werden.

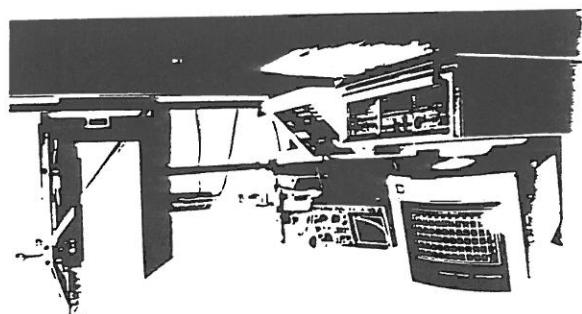
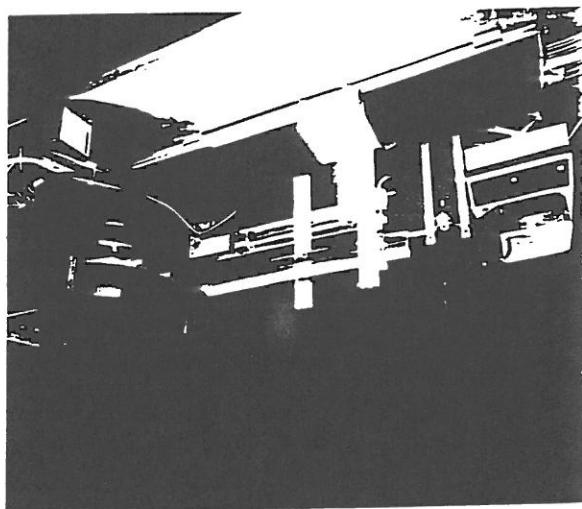


Bild 7
Gegeenüberstellung von gravimetrisch bestimmen Wassergehalten und NMR-Signalen [V] für verschiedene Sandsteintypen.

Die folgenden Datenpunkte sind im Diagramm dargestellt:

Wassergehalt [kg/m³]	NMR-Signal [V]	Regressionsgerade	Legende
0	0	0	50% r.F.
~10	~1.2	~1.2	65% r.F.
~20	~2.2	~2.2	80% r.F.
~30	~3.2	~3.2	93% r.F.
~40	~4.2	~4.2	93% r.F.
~50	~5.2	~5.2	93% r.F.
~60	~6.2	~6.2	93% r.F.
~70	~7.2	~7.2	93% r.F.
~80	~8.2	~8.2	93% r.F.
~90	~9.2	~9.2	93% r.F.
~100	~10.2	~10.2	93% r.F.
~110	~11.2	~11.2	93% r.F.
~120	~12.2	~12.2	93% r.F.
~130	~13.2	~13.2	93% r.F.
~140	~14.2	~14.2	93% r.F.
~150	~15.2	~15.2	93% r.F.
~160	~16.2	~16.2	93% r.F.
~170	~17.2	~17.2	93% r.F.
~180	~18.2	~18.2	93% r.F.
~190	~19.2	~19.2	93% r.F.
~200	~20.2	~20.2	93% r.F.
~210	~21.2	~21.2	93% r.F.
~220	~22.2	~22.2	93% r.F.
~230	~23.2	~23.2	93% r.F.
~240	~24.2	~24.2	93% r.F.
~250	~25.2	~25.2	93% r.F.
~260	~26.2	~26.2	93% r.F.
~270	~27.2	~27.2	93% r.F.
~280	~28.2	~28.2	93% r.F.
~290	~29.2	~29.2	93% r.F.
~300	~30.2	~30.2	93% r.F.
~310	~31.2	~31.2	93% r.F.
~320	~32.2	~32.2	93% r.F.
~330	~33.2	~33.2	93% r.F.
~340	~34.2	~34.2	93% r.F.
~350	~35.2	~35.2	93% r.F.
~360	~36.2	~36.2	93% r.F.
~370	~37.2	~37.2	93% r.F.
~380	~38.2	~38.2	93% r.F.
~390	~39.2	~39.2	93% r.F.
~400	~40.2	~40.2	93% r.F.
~410	~41.2	~41.2	93% r.F.
~420	~42.2	~42.2	93% r.F.
~430	~43.2	~43.2	93% r.F.
~440	~44.2	~44.2	93% r.F.
~450	~45.2	~45.2	93% r.F.
~460	~46.2	~46.2	93% r.F.
~470	~47.2	~47.2	93% r.F.
~480	~48.2	~48.2	93% r.F.
~490	~49.2	~49.2	93% r.F.
~500	~50.2	~50.2	93% r.F.
~510	~51.2	~51.2	93% r.F.
~520	~52.2	~52.2	93% r.F.
~530	~53.2	~53.2	93% r.F.
~540	~54.2	~54.2	93% r.F.
~550	~55.2	~55.2	93% r.F.
~560	~56.2	~56.2	93% r.F.
~570	~57.2	~57.2	93% r.F.
~580	~58.2	~58.2	93% r.F.
~590	~59.2	~59.2	93% r.F.
~600	~60.2	~60.2	93% r.F.
~610	~61.2	~61.2	93% r.F.
~620	~62.2	~62.2	93% r.F.
~630	~63.2	~63.2	93% r.F.
~640	~64.2	~64.2	93% r.F.
~650	~65.2	~65.2	93% r.F.
~660	~66.2	~66.2	93% r.F.
~670	~67.2	~67.2	93% r.F.
~680	~68.2	~68.2	93% r.F.
~690	~69.2	~69.2	93% r.F.
~700	~70.2	~70.2	93% r.F.
~710	~71.2	~71.2	93% r.F.
~720	~72.2	~72.2	93% r.F.
~730	~73.2	~73.2	93% r.F.
~740	~74.2	~74.2	93% r.F.
~750	~75.2	~75.2	93% r.F.
~760	~76.2	~76.2	93% r.F.
~770	~77.2	~77.2	93% r.F.
~780	~78.2	~78.2	93% r.F.
~790	~79.2	~79.2	93% r.F.
~800	~80.2	~80.2	93% r.F.
~810	~81.2	~81.2	93% r.F.
~820	~82.2	~82.2	93% r.F.
~830	~83.2	~83.2	93% r.F.
~840	~84.2	~84.2	93% r.F.
~850	~85.2	~85.2	93% r.F.
~860	~86.2	~86.2	93% r.F.
~870	~87.2	~87.2	93% r.F.
~880	~88.2	~88.2	93% r.F.
~890	~89.2	~89.2	93% r.F.
~900	~90.2	~90.2	93% r.F.
~910	~91.2	~91.2	93% r.F.
~920	~92.2	~92.2	93% r.F.
~930	~93.2	~93.2	93% r.F.
~940	~94.2	~94.2	93% r.F.
~950	~95.2	~95.2	93% r.F.
~960	~96.2	~96.2	93% r.F.
~970	~97.2	~97.2	93% r.F.
~980	~98.2	~98.2	93% r.F.
~990	~99.2	~99.2	93% r.F.
~1000	~100.2	~100.2	93% r.F.

Bild 6
Abhängigkeit des NMR-Signals vom Feuchtegehalt. Da die keramischen Materialien direkt messbar waren, wurde eine Kalibrierkurve für den Feuchtegehalt darstellt, lädt sich dieselebe Kalibrierkurve auch für sehr unterschiedliche Materialien verwenden (hier ein grobporiger, wenig sorptionsfähiger und ein feinporiger, sehr sorptionsfähiger Sandstein).

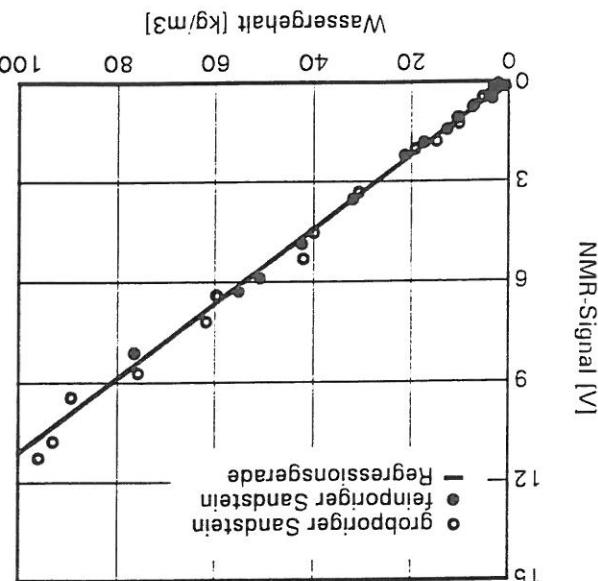
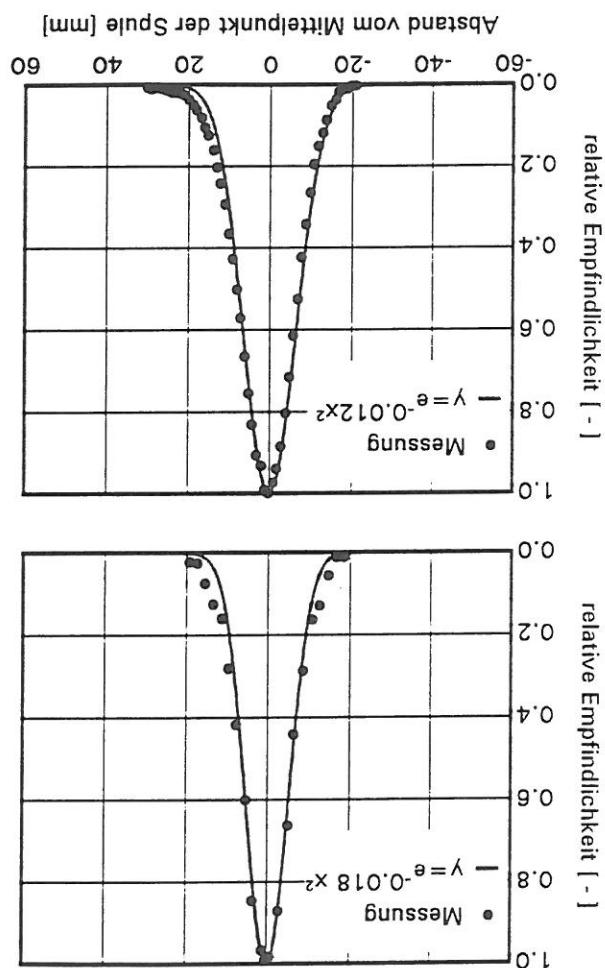


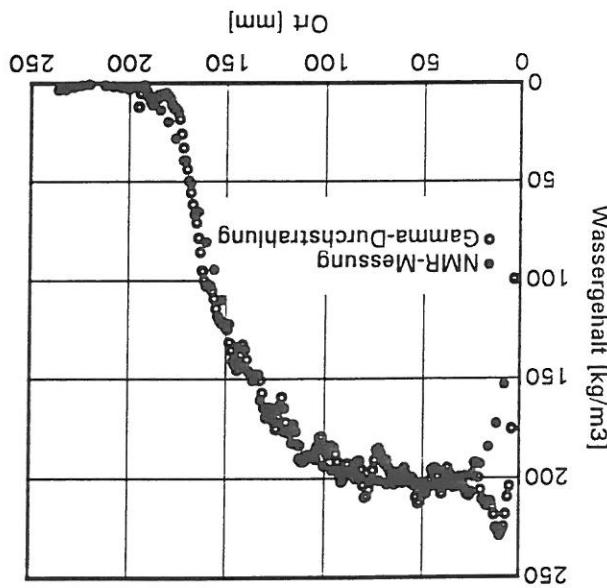
Bild 8 Ortsabhängige Empfindlichkeit der an den NMR-Anlagen verwendeten Meßspulen. Die Ortsempfindlichkeit lädt sich sehr gut mit den angegebenen Gaußverteilungen beschreiben.
 Oben: „Kleines“ NMR
 Unten: „Großes“ NMR



Für die Bestimmung von Feuchteverteilungen ist natürlich auch die Ortsauflösung des Meßgerätes von Bedeutung. Das NMR-Gerät misst nicht nur innerhalb der 3 mm kurzen Meßspule, sondern auch davor und dahinter, da auch dort die Wassersstoffkern zur Resonanz gebracht werden und damit ebenfalls zum Meßsignal beitragen. Die Ortsauflösung wurde mit einem sehr dünnen, getränkten Filterpapier bestimmt, das millimeterweise durch den Meßkopf geführt wurde. Bild 8 zeigt die so ermittelte ortsbabhängige Empfindlichkeit für die NMR-Anlage.

Für beide Geräte ergibt sich ein Verlauf, der sich sehr gut durch die jeweils aufgeführte Gaußfunktion annähert. Die Halbwertsbreite der relativsten Empfindlichkeit beider Meßgeräte liegt bei ± 6 mm bzw. $\pm 7,5$ mm. In Bild 9 ist ein Vergleich zwischen der Messung der Wasserlebensverteilung mit Hilfe der NMR- und der Gammastrahlung dargestellt. Beide Methoden ergeben eine annähernd gleiche Verteilung des Wassergehalts im Probenraum. Die Abweichungen sind innerhalb der Fehlergrenzen zu verorten.

Bild 9 zeigt die Ergebnisse der Wasserlebensverteilung für einen 25 Minuten langen Durchfluss. Die obere Kurve zeigt die Gammastrahlungsmessung, die untere Kurve die NMR-Messung. Beide Kurven zeigen eine annähernd gleichmäßige Verteilung des Wassergehalts im gesamten Probenraum. Die Abweichungen sind innerhalb der Fehlergrenzen zu verorten.

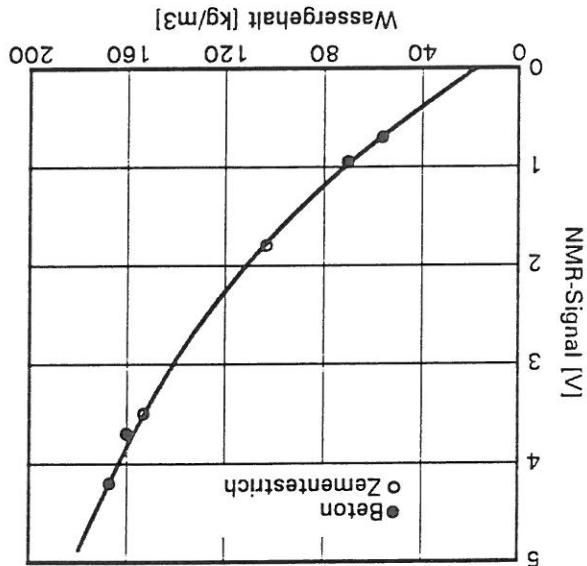


Für beide Geräte ergibt sich ein Verlauf, der sich sehr gut durch die jeweils aufgeführte Gaußfunktion annähert. Die Halbwertsbreite der relativsten Empfindlichkeit beider Meßgeräte liegt bei ± 6 mm bzw. $\pm 7,5$ mm. In Bild 9 ist ein Vergleich zwischen der Messung der Wasserlebensverteilung mit Hilfe der NMR- und der Gammastrahlung dargestellt. Beide Methoden ergeben eine annähernd gleiche Verteilung des Wassergehalts im gesamten Probenraum. Die Abweichungen sind innerhalb der Fehlergrenzen zu verorten.

Ursprung des Koordinatensystems geht.

Gegebenüberstellung von gravimetrisch bestimmen und mit der NMR-Anlage ermittelten Wassergehalten an Proben aus Beton und Zementestrich. In den extrem kleinen Gefügen ist die Relaxationszeit so niedrig, daß sie in die Totzeit der Mischpule fällt. Der Wassergehalt dieser Gefüre wird deshalb nicht oder nur zum Teil mit erfaßt, weshalb die Kalibrierkurve für solche Materialien nicht durch den

Bild 10 Gegenüberstellung von gravimetrisch bestimmen und mit der NMR-



Problem kamm es bei der Messung an Betonproben geben. Es werden oft Zuschläge verwendet, die einen Durchmesser von zum Teil mehr als einem Zentimeter besitzen. Bei einer maximalen Querschnittsabmessung von 5×5 cm kann die Probe in diesem Fall nicht mehr als homogen betrachtet werden. Ein ganz anderes Problem dieses ist die Sogenannten Gelporen des Betons dar. Diese Poren besitzen extreme Stellen die Relaxationszeit so niedrig werden, daß die Wasserstoffkernresonanz des Wassers in Durchmesser. Wie schon beschrieben, nimmt die Querrelaxationszeit des Wassers in den Poren mit sinkendem Proendurchmesser deutlich ab. Bei sehr kleinen Poren kann die Relaxationszeit so langsam werden, daß die Wasserstoffkernresonanz des Wassers in den Poren mit sinkendem Proendurchmesser deutlich ab. Bei sehr kleinen Poren kann der Totzeit der Menge so weit relaxiert sind, daß sie mit dieser Menge nicht mehr ordert nur noch zum Teil erfaßt werden. Dies führt, wie auch in Bild 10 dargestellt. Tatsächlich kann an Betonzeigen, zu einer Kalibrierkurve, die nicht durch den Nullpunkt geht und eventuell auch keine Gerade darstellt.

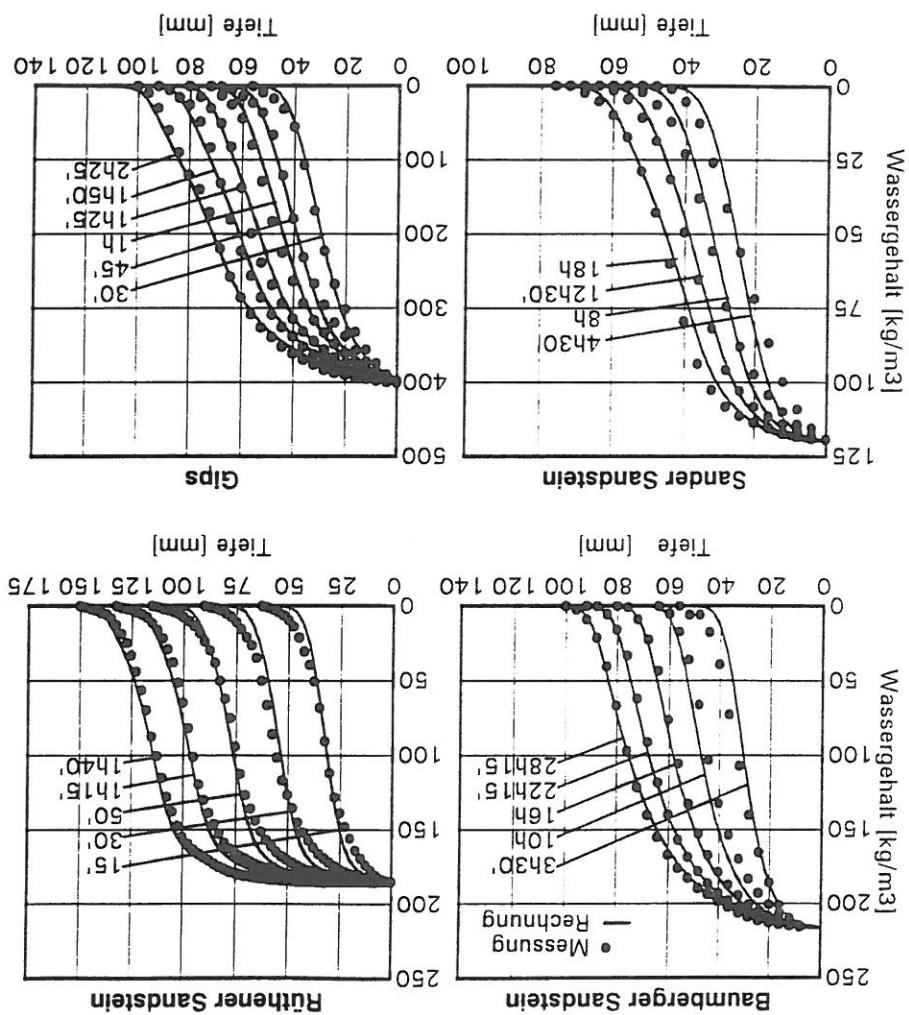
Wie eigene Versuche ergaben haben, ist es trotz Kenntnis der Funktion für die Ortsauflösung des Meßgerätes nicht möglich, aus den gemessenen Profilen die sich davon getrennende unterschiedenen Wirklichkeiten Wassergehaltsverteilungen zu berechnen. Es ist aber leicht möglich, den umgekehrten Weg zu gehen und aus berechneten Verteilungen diejenigen Profile zu bestimmen, die sich bei Messung dieser Verteilungen mit der NMR-Allage ergeben würden. Um einen optimalen Vergleich zwischen Rechnung und Messung zu ermöglichen, sind deshalb alle berechneten Verteilungen auf diese Weise „NMR-kontrigiert“ worden.

6. Meddurchführung

Die Messungen der Feuchteverteilung zur Bestimmung der Transporteffizienz wurden mit Hilfe des „Kleinen“ NMR's an vorher getrockneten, seitlich mit Epoxidharz abgedichteten Proben mit einer Querschnittsabmessung von 2 x 2 cm und einer Länge von 10 bis 15 cm durchgeführt. An gesättigten Materialien ist ein Abstand von 0,2 Sekunden Messungen bestimmt. Bei den meisten Materialien wird die Gelegnethitze abgeschwächung des NMR-Signals sowie der notwendige Zerabstand zwischen den austrocknend, bei einer gewählten Anzahl von 25 Messungen je Ortspunkt bedeutet dies eine Menge von 5 Sekunden. Gemessen wird in einem Abstand von 4 mm, d.h. bei einer Probenlänge von 15 cm ergibt sich etwa 40 Meßpunkte. Zusammen mit der Positionierzeit des Schlitzen ergibt sich damit eine Gesamtmezeit für ein Feuchtmesser von unter 5 Minuten. Allerdings wird gerade für die saugenden Probenportionen Materialien ein größerer Mabstand von zum Teil bis zu einer vollen Sekunde benötigt. Um trotzdem zu einer austrocknend kurzen Menge, muss die Anzahl der zu mittelnden Messungen entsprechend reduziert werden. Dies ist insbesondere bei der Probe geöffnet werden kann, wird eine Trockenmessung durchgeführt. Diese Trockenmessung ist notwendig, weil das Epoxidharz ebenso wie die Dicthe massen aufgrund ihres Gehaltes an Wasseroftkemen ein NMR-Signal liefert, das von den späteren Messungen abgezogen werden muss.

Die Ankopplung der Probe an das gleiseme Flüssigkeitssystem wird mittels eines PVC-Schlämpfeschlauches vorgenommen, wobei zwischen Probe und Schlauchtülle etwas Dichtheitmassen zur Abdichtung gebraucht wird. Nachdem die Probeenschlauch exakt justiert worden ist, so daß der Magne mit der Mepsule ohne Probelöcher über die Probe geführt werden kann, wird eine Trockenmessung durchgeführt. Die Bestimmung wird die Menge gestartet; die Probe wird in Saugrichtung abgesaugt. Keitszuführung geöffnet und damit die Stillecke der Probe vollständig benutzt. Direkt nach Eingabe der NMR-Parameter (Sigmaabschwächung, Anzahl der zu mittelnden Messungen, Zerabstand zwischen den einzelenen NMR-Messungen) wird die Flüssigkeit bestimmt. Wenn die Flüssigkeit ausreichend wurde kann die Probe bestimmt werden. Auf dem Computerbildschirm werden die Ergebnisse (Vt-Gesetz) konstante Abstände der Profile zu erhalten. Aus dem Saugvorgang wird die Flüssigkeit ausgewertet und genügend Profil dargestellt. Wenn die Flüssigkeit ausreichend tief eingedrungen ist kann die Messung beendet werden. Für eine sinnvolle Auswertung ist wiederum sind, kann die Messung beendet werden. Für eine sinnvolle Auswertung ist eine Einheitliche von etwa 6 bis 12 Centimeter notwendig, wofür je nach Saugvermögen des Probennahmeflas eine Gesamtmezeit von unter 2 Stunden bis zu mehreren Tagen benötigt wird.

Verteilungen des Wassergehaltes über die Tiefe von Baustoffproben zu verschiedenen Zeitpunkten. Die mit durchgezogenen Linien dargestellten Verteilungen wurden mit Transportoeffizienten berechnet, die aus den gemessenen Fuchteprofilen ermittelt wurden. Sowohl in Bezug auf das zeitliche Verhalten wie auch in der Form der Kurven stimmen Messung und Rechnung sehr gut überein.



7. Membergebnisse und Vergleich mit Berechnungen

Diese Beispiele zeigen auch die unterschiedlichen Feuchteauflächenmeßschwimmdrägetypen unter verschiedenen Baustoffen. Der Baumwolle und Sander Sandstein besitzen eine relativ geringe Saugfähigkeit. Der Rüthenener Sandstein und der Gipskarton saugen dagegen wesentlich schneller. Beim Rüthenener Sandstein wird auch ersichtlich, daß es sich um eine schlechte Membranik trifft. Nach dem Saugzeit von lediglich 30 Minuten ist das Wasser bereits bis zu einem Tiefen von etwa 70 Millimetern vorgeflossen. Da während des Saugvorganges gemessen wird, muß natürlich die Feuchtung des

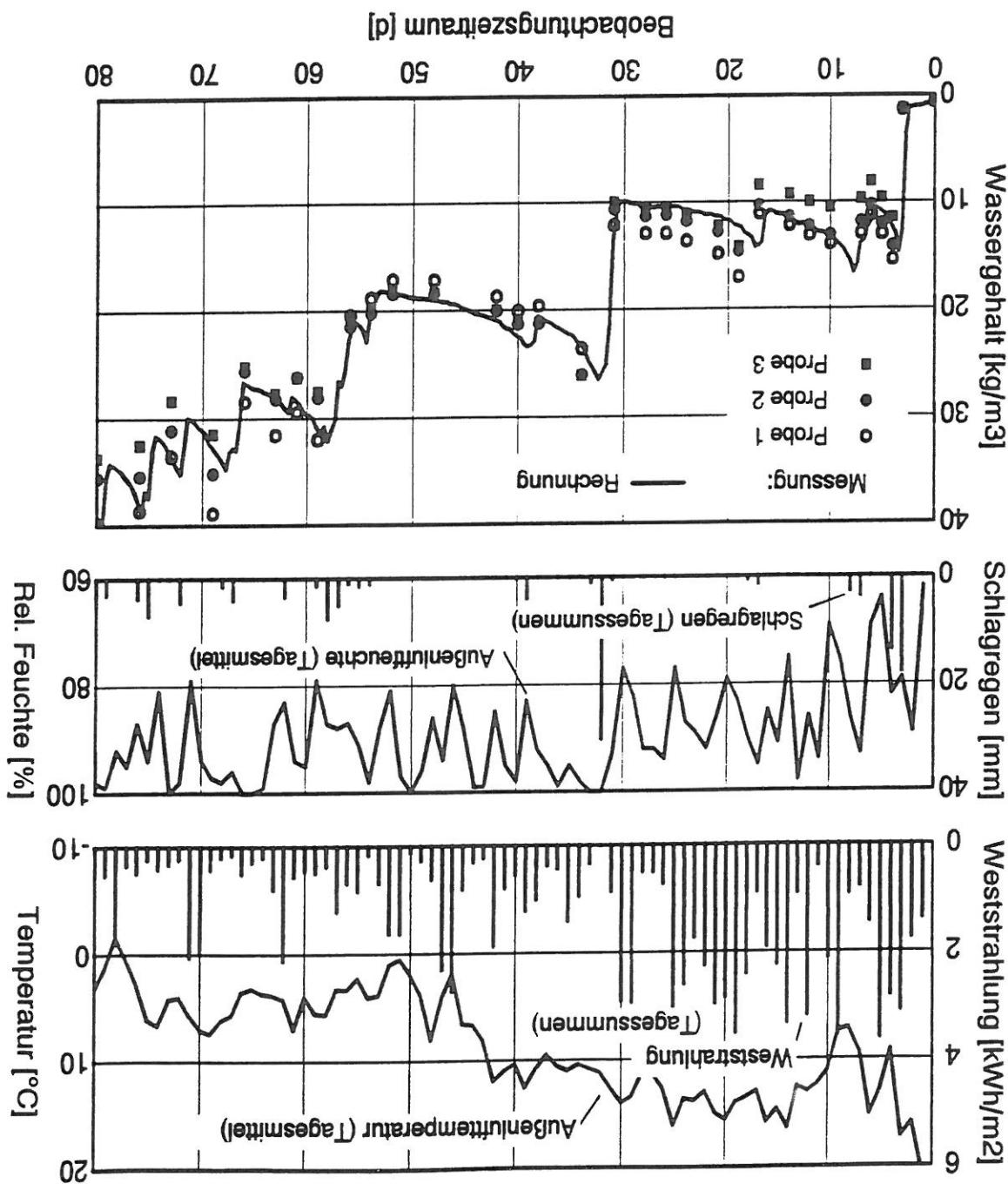
Aus diesen Zeitabhandlungen Wassergehältsproblemen können für die jeweiligen Baustoffe die feuchteabhängigen Kapillartransportsfaktoren bestimmt werden. Auf das Verfahren zur Bestimmung dieser Transportsfaktoren soll hier nicht näher eingangen werden. In Bild 11 sind neben den gemessenen Verteilungen auch die mit Hilfe der Kapillartransportsfaktoren berechneten Profile eingezeichnet. Sowohl vom Zeitverhalten her wie auch von der Form der Profile zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung.

Die Klimadaten sind in Bild 12 offen für einen Beobachtungszerrytum von 80 Tagen dargestellt. Das Feuchteaußentahme- und -abgabeeverhältnis wurde durch Regelmaßigkeiten wiegen der Prismen erfaßt. In bestimmen Zeitabsänden wurden außerdem die Feuchteprofile in den Prismen durch NMR-Messungen registriert.

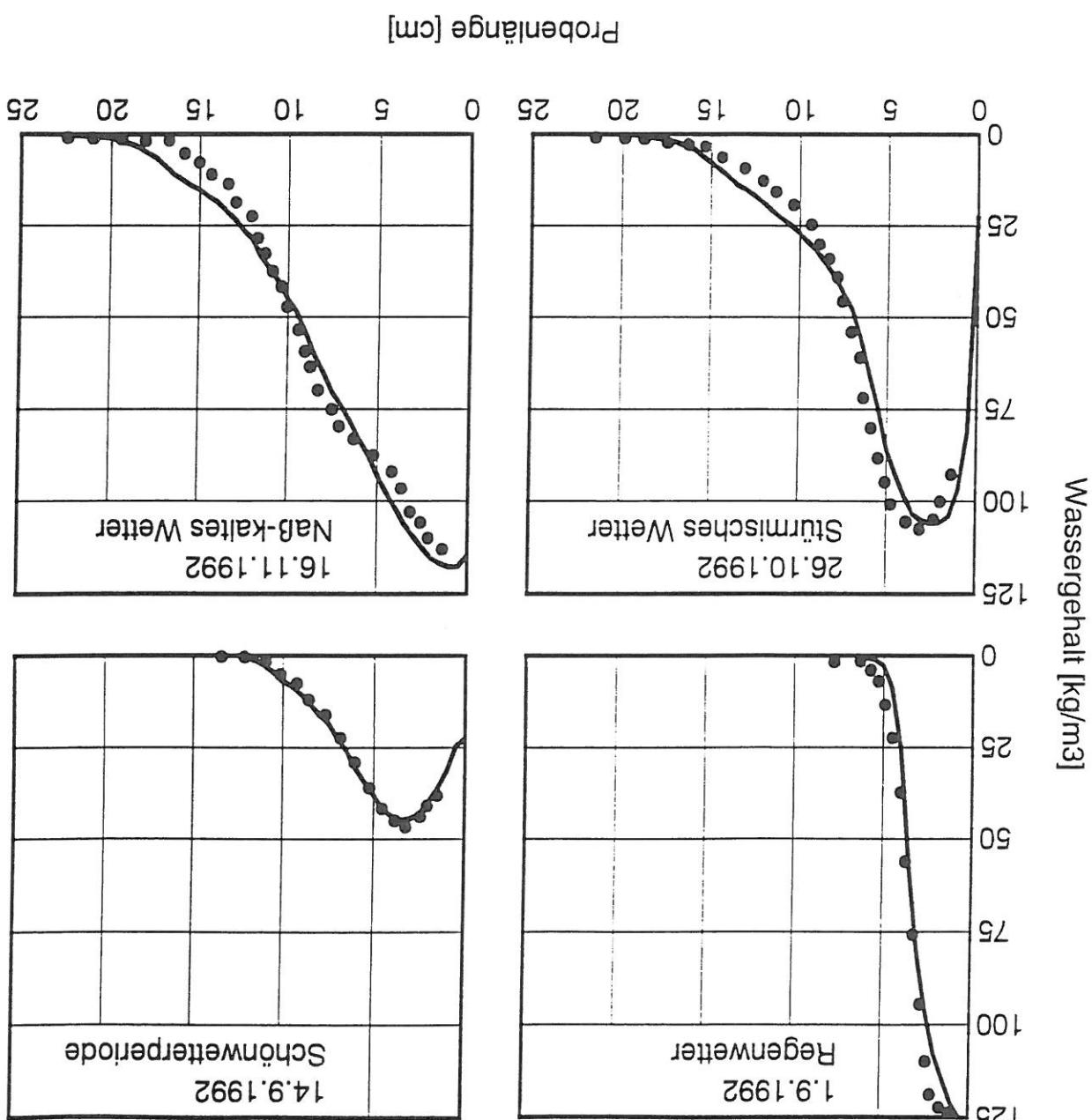
steinfassadenproben dargestellt (unten).

Gemesener Verlauf von Audienzoffizieh und Weststrahlung (oben) sowie Audienzoffizieh und Schlagzeilen (Mitte) zur besseren Darstellung in Form von Tagessmitteleltern bzw. -summen über ein 80-tägiges Beobachtungszeitraum (29. Aug. bis 16. Nov. 1993). Der mit diesen klimatischen Randbedingungen (in Form von Studien- mitteleltern) berichtete Feuchteverlauf ermer 25 cm dicke, anfangs trockenen Natursteimwand ist im Vergleich zu Messungen an 3 Natur-

Bild 12 Gemessener Verlauf von Außenlufttemperatur und Weststrahlung



·(aus [16])



8. Zusammenfassung

9. Literatur

- [1] Brosoio E., Conti F., Lintas C., Sykora S.: Moisture determination in starch-rich food products by pulsed nuclear magnetic resonance. *Journal of Food Technology*, 10/78, 13, (1978), H. 2, S. 107-116.

[2] McCartern, J.: Fat Analysis in Margarine Based Products. *Mimispec Application Note* 1, Brüker Physik AG, Karlsruhe.

[3] Daun, J.K. und Bieley, J.: Variation in protein and oil content of whole rapeseed exported from Canada. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 57 (1980), H. 11, S. 380.

[4] Desarzens, C. und Michel, F.: Détermination de la matière grasse dans les graines des corps gras. 29 (1982), H. 11, S. 419-422.

[5] Farar, T.C., Becker, E.D.: Pulse and Fourier Transform NMR. New York, London Academic Press (1971).

[6] Fukushima, E., Roeder, S.: Experimental Pulse NMR. Addison-Wesley Publishing Company Inc. London 1981.

- [7] Günther, H.: NMR-Spektroskopie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York (1983).
- [8] Hatz, H.P., Weisser, H.: Einsatz von Kernresonanzspektrometern in der Lebensmittelindustrie. ZFL 4 (1986), S. 278-281.
- [9] Haussler, K.H.: Kernmagnetische Resonanz in Biologie und Medizin. Physik. Blätter 42 (1986), H. 7, S. 225-233.
- [10] Hester, R.E., Quine, D.E.C.: Quantitative analysis of food products by pulsed NMR: I. Rapid determination of water in skim milk powder and cottage cheese curds. Journal of Food Technology 11 (1976), H. 4, S. 331-339.
- [11] Holz, M., Kunttel, B.: Gepulste Kernspinsonanz. Physikalische Blätter 38 (1982), H. 12, S. 368-374.
- [12] Koßer, K., Mehlich, L.: Radiometrische Feuchtemessung in Bautelien mit hoher räumlicher Auflösung. Bauphysik 13 (1991), H. 2, S. 43-49.
- [13] Krestel, E.: Bildgebende Systeme für die medizinische Diagnostik. Siemens AG Berlin, München (1980).
- [14] Krus, M. und Kießl, K.: NMR-Messung kapillärer Flüssigkeitsbewegungen in porösen Gestimen und Ableitung neuer Kapillartransport-Kenngrößen. Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzeolith - Steinkonservierung (1989), Band 1, Verlag Ernst & Sohn.
- [15] Kuhn, K.: Kernresonanzmessungen und Wasserkaktivitätsbestimmungen zur Aufklärung des Trocknungsvorhaltes von Kartoffeln. Diss. Universität Hamburg (1986).
- [16] Künzle, H.M.: Verfahren zur em- und zweidimensionalen Berechnung des ge-werteten Wärme- und Feuchtetransports in Bautelien mit einfachen Kenn-kopfgleichungen. Diss. Universität Stuttgart (1994).
- [17] Lourens, J.A.J., Reyndhardt, E.C.: NMR investigation in Fischer-Tropsch waxes. Journal of Physics, D: Applied Physics 12, (1979), H. 11, S. 1963-1983.
- [18] Martin, M.: Practical NMR Spectroscopy. Heyden Verlag London, Philadelphia, Rheine 1980.
- [19] Matzkanin, G.A.: Application of Spatially Localized NMR to Non-destructive Evaluation. Proc. of the second World Conf. on NDT, 3-8. Nov. 1985, Las Vegas.

- [20] Michel, D.: Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz. Akademie-Verlag Berlin 1981.
- [21] Mimspec Application Notes. Bruker Analytische Meßtechnik, Rheinstetten.
- [22] Mimspec Information Sheets. Bruker Analytische Meßtechnik, Rheinstetten.
- [23] Paetzold, R.F., Matzkanin, G.A., De Los Santos, A.: Surface Soil Water Content Measurement Using Pulsed NMR, wide-line NMR, and dilatometry. Journal of the American Oil Chemists' Society. 62, (1985), H. 3, S. 537-540.
- [24] Van Putte, K., Vermaas, L., Van Enden, J., und den Hollander, C.J.: Relations between pulsed NMR, wide-line NMR, and dilatometry. Journal of the American Oil Chemists' Society. 52, (1975), H. 6, S. 179-181.
- [25] Rollwitz, W.C.: Moisture Measurement in Various Hygroscopic Materials Using Nuclear magnetic resonance. Humidity and Moisture, Vol. 2 (1965), New York.
- [26] Schaefer, K.: Messung des Wassergehaltes und der Wasserdurchgang in Papier mit Hilfe der gepulsten Kernresonanz-Spektroskopie. Diplomarbeit Lehrstuhl für Brauereiamalgem und Lebensmittelverpackungstechnik, Weihenstephan 1988.
- [27] Sriivasan, V.T.: A comparison of different pulse sequences in the nondestructive estimation of seed oil by pulsed nuclear magnetic resonance technique. Journal of the American Oil Chemists' Society, 56 (1979), H. 12, S. 1000-1003.
- [28] Timur, A.: Pulsed NMR Studies of Porosity, Mobile Fluid and Permeability of Sandstones. Journal of Petroleum Techn. (1969), S. 775-786.